

TARTU ÜLIKOOL
Loodus- ja tehnoloogiateaduskond
Keemia instituut

AIN RADA

Süsinikaerogeeli funktsionaliseerimine

Bakalaureusetöö

Juhendaja: Dotsent Uno Mäeorg

TARTU 2014

Sisukord

1. Sissejuhatus.....	3
2. Kirjanduse ülevaade.....	4
2.1. Kasutatava süsinikaerogeeli iseloomustu.....	5
2.2. Nanotorude ja süsinikaerogeeli oksüdeerimine ja funktsionaliseerimine.....	5
2.3. Ioonvedelikud, ioonvedelikest sünteesitavad polümeerid.....	6
2.4. Ülevaade prototüübiks võetud sünteesiskeemis.....	7
3. Eksperimentaalne osa.....	9
3.1. Kasutatud materjalid, kemikaalid ja aparatuur.....	9
3.2. Imidasooliumsoolade sünteesid.....	10
3.2.1. 3-(1-vinüülimidasoolium-1-üül)propan-1-sulfonaadi süntees.....	10
3.2.2. 1-butüül-3-vinüülimidasooliumkloriidi süntees.....	10
3.3. Süsinikaerogeeli töötlemine.....	10
3.4. Tulemuste arutelu.....	11
3.4.1. Imidasooliumsoolade süntees.....	11
3.4.2. IR spektrid.....	12
3.4.3. Filtrimine.....	12
3.4.4. Oksüdatsioonimeetodi valik.....	12
3.4.5. 1-(3-aminopropüül)imidasooli polümeriseerumine. Pimekatsed.....	14
3.4.6. Mitmeseinaliste süsiniknanotorude töötlemine.....	14
3.4.7. Arutelu.....	14
4. Kokkuvõte.....	16
6. Summary.....	17
5. Kasutatud kirjandus.....	18
Lisa 1. IR spektrid.....	20
Lisa 2. TMR spektrid.....	22

1. Sissejuhatus

Süsinikmaterjalid nagu nanotorud, grafeen jt on omandanud teaduses ja praktikas väga olulise koha. Selle põhjuseks on nende materjalide unikaalsed füüsikalised ja keemilised omadused. Nende omaduste sobivaks muutmiseks on mitmeid efektiivseid meetodeid, mille hulgas on keemilisel modifitseerimisel määrav roll. Nii on arvukalt avaldatud artikleid ja patente mitmesuguste süsinikmaterjalide funktsionaliseerimise kohta.

Süsiniknanotorude funktsionaliseerimisega on tegeletud intensiivselt ning vastava kirjanduse hulk on väga mahukas. Reeglina on esimeseks sammuks oksüdeerimine, tavaliselt tugevate oksüdeerivate hapete või hapete segu toimel. Kui nanotoru pinnale on tekkinud erinevad hapnikku sisaldavad funktsionaalrühmad, siis on võimalik erinevate reaktsiooniskeemidaga edasi minna ja kujundada materjali omadusi.

Huvitavaks süsinikmaterjaliks on ka süsinikaerogeelid. Kuigi nende materjalide kohta on avaldatud ligikaudu kolmtuhat publikatsiooni, on nende funktsionaliseerimisega vähe tegeletud (ainult ca 60 publikatsiooni). Sama põhimõte, mida kasutatakse nanotorude funktsionaliseerimiseks, võiks olla rakendatav ka süsinikaerogeeli korral, aga arvestada tuleb tõsiasjaga, et süsiniknanotorud on võrreldes aerogeeliga oksüdeerimisele palju vastupidavamad, nende struktuur on korrapärane ja pind on defektivabam. Tänu pinnadefektidele on aerogeel kergemini töödeldav, kuid samuti

degradeerub aerogeel kergemini. Aerogeeli eeliseks on aga tema suhteline odavus võrreldes nanotorudega.

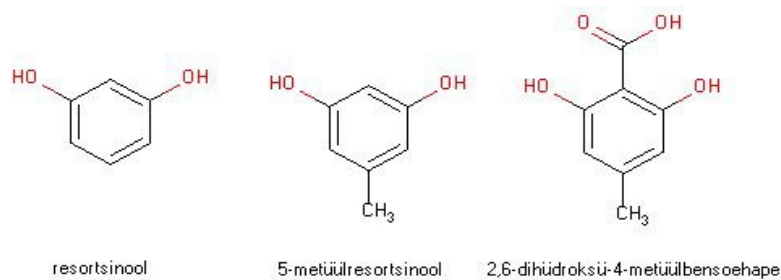
Käesoleva töö eesmärgiks oli funktsionaliseerida süsinikaerogeeli, mis on saadud pürolüüsi teel Mihkel Koeli töörühmas Eestis välja töötatud 5-metüülresortsinoolist valmistatud orgaanilise aerogeeli pürolüüsil[1, 2]. 5-metüülresortsinool on Eesti põlevkivitööstuses toodetava põlevkivifenoolide segu Honeyol™ põhikomponent (sisaldus kuni 60%). Täpsemalt oli plaanis rakendada artiklis [3] toodud sünteesiskeemi, kus ioonvedelikest sünteesitud polümeer oli kovalentselt seotud mitmeseinaliste süsiniknanotorude külge – ehk siis antud juhul oleks tahke kandjana kasutatud nanotorude asemel aerogeeli. Taoline materjal oleks näiteks kasutatav metallivaba katalüsaatorina hapniku redutseerumisreaktsioonides.

2. Kirjanduse ülevaade

2.1. Kasutatava süsinikaerogeeli iseloomustus

Aerogeelid on poorsed tahked, äärmiselt väikese tiheduse ja suure eripinnaga materjalid. Nende struktuur sisaldab endas avatud hargnenud mesopooride võrgustikku. Oma struktuurist tulenevalt, lisaks suurele eripinnale ($\sim 900 \text{ m}^2/\text{g}$), on aerogeelidel rida väärtuslikke omadusi, nagu näiteks väga madal soojusjuhtivus ja võime tugevalt aeglustada heli levimise kiirust. Näiteks ränioksiidaerogeelid on ka põlemiskindlad. Tüüpiliselt sisaldavad aerogeelid 90-99,8% õhku ja nende tihedus varieerub 1,1 kuni 150 kg/m^3 . Nanoskaalal meenutab aerogeeli struktuur käsna – see on võrgustik omavahel ühendatud nanoosakestest [4].

Süsinikaerogeeli saab valmistada erinevate orgaaniliste aerogeelide pürolüüsil inerts keskkonnas. Orgaanilisi aerogeeli omakorda valmistatakse sool-geel meetodil, kus vedelik eemaldatakse geelist superkriitilistes tingimustes. Sool-geel meetodis tekib kolloidlahusest (soolist) hüdrolüüsi ja polükondensatsiooni tulemusel tahke võrgustik ehk geel. Üheks levinuimaks orgaaniliseks aerogeeliks, millest süsinikaerogeeli valmistatakse, on resortsinool-formaldehüüdaerogeel. Aerogeelide valmistamisel otsitakse pidevalt meetodeid ja materjale, mis vähendaksid nende tootmiskulusid. Anna-Liisa Peikolaineni doktoritöös [2] on kirjeldatud ja täiustatud meetodeid, kus aerogeeli valmistamise lähteaineks on kasutatud 5-metüülresortsinooli ja suure 5-metüülresortsinooli sisaldusega (alla 60%) tehnilist segu Honeyol™, mis on toodetud Eesti põlevkivitööstuses. Kuna 5-metüülresortsinooli keemiline struktuur on sarnane resortsinooliga, võis eeldada, et resortsinooli jaoks välja töötatud ja varem kirjanduses kirjeldatud menetlus sobib ka 5-metüülresortsinoolile. See koosnes neljast etapist: geeli valmistamine anorgaanilise aluskatalüsaatori juuresolekul vesikeskkonnas, geeli hoidmine happelises keskkonnas geelivõrgustiku tihedamaks muutmiseks, solvendivahetusetapp ja geelist solvendi eemaldamine ülekriitilises olekus süsinikdioksiidiga. Uurimise tulemusena leiti, et protsessi võib lühemaks muuta geeli happelises keskkonnas töötlemise etapi võrra. Metoodikat arendati edasi ja Honeyol-formaldehüüdgeel valmistati solvendis, mis lubas välja jätta solvendivahetusetapi, millele kuluks mitu päeva ja suur kogus solvendi. Järgmine arendus kätkes anorgaanilise katalüsaatori asendamist orgaanilisega, et lõpp-produkt oleks vaba anorgaanilistest komponentidest: 5-metüülresortsinool-formaldehüüdgeel valmistati kasutades happelise komonomeerina 2,6-dihüdroksü-4-metüülbensoehapet. Seejuures tasub ära märkida, et soovitud eripinna, poorsuse või tiheduse saab valides sobivad monomeeride ja/või katalüsaatorite kontsentratsioonid [2].



Joonis 1. Aerogeeli lätemolekulid

2.2. Nanotorude ja süsinikaerogeeli oksüdeerimine ja funktsionaliseerimine

Süsiniknanotorude reaktiivsus on võrreldav süsiniku (eeskätt grafiidi) reaktiivsusega üldiselt, kuid nende unikaalsest struktuurist tulenevalt on neil ka spetsiifilisi keemilisi omadusi. Esiteks, tegu on suletud struktuuriga, mistõttu puuduvad ka liigsed „ripakil sidemed”. Teiseks, nanotoru seina kõveruse tõttu on elektrontihedus kontsentreerunud väljaspool nanotoru välisseina, millel on seetõttu ka parem reaktiivsus. Kõige reaktiivsem nanotoru piirkond on tema ots – seal on kõverus ja seinale osutatud pinge kõige suurem, mistõttu omandavad süsinikuaatomid seal mõningal määral sp^3 iseloomu. Tavaliselt kasutatavad oksüdeerimisvõtted tugevate hapete/oksüdeerijatega ründavad justnimelt eeskätt nanotorude otsi, kuid ka kõikvõimalikke mujal asuvaid strukturealseid defekte. Seega, kuigi defektid ühest küljest nõrgendavad nanotoru strukturealset tugevust, parandavad nad tema reaktsioonivõimet. Oksüdeerimise tulemusel tekivad süsiniknanotoru pinnale (eriti otstesse) erinevad hapnikku sisaldavad funktsionaalrühmad (karboksüülrühmad, karbonüülrühmad, hüdroksüülrühmad). Siit aga on võimalik juba edasi minna ning liita neile teisi funktsionaalrühmasid või molekule, ja meile avaneb väga lai võimaluste ring muuta materjali omadusi [5].

Tavaliseks nanotorude oksüdeerimismeetodiks on nende kuumutamine ja/või sonikeerimine mõnes kontsentreeritud oksüdeerivas happes (H_2SO_4 , HNO_3) või oksüdeerivas segus ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$; $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{KMnO}_4$, $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$). Happed aitavad süsiniknanotorusid ka puhastada nende pinnale jäänud metallijääkidest (kui metalle on kasutatud katalüsaatoritena süsiniknanotorude valmistamisel) [5]. Samas taoline oksüdeerimine paratamatult degradeerib süsiniknanotorusid, sõltuvalt selle kestusest ja valitud oksüdeerijate agressiivsusest, ning võib halvendada süsiniknanotorude mehaanilisi ja muid omadusi.

Lisaks on võimalik süsiniknanotorude funktsionaliseerimiseks kasutada näiteks vähemagressiivsemat osonolüüsi. Ühes kirjanduses kirjeldatud gaasikeskkonnas läbiviidud eksperimendis sadestati üheseinalised nanotorud tahkele kandjale ning nende juhti O_2/O_3 segu.

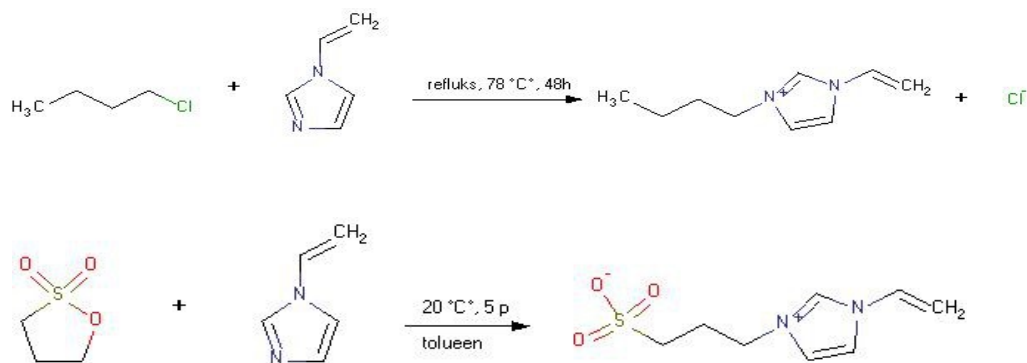
Reaktsioon viidi läbi toatemperatuuril, tekkisid peamiselt karbonüülrühmad [6]. Kirjeldatud on ka osonolüüsi lahuses. Üheseinalised nanotorud disperseeriti metanooli lahuses ultraheli abil, lahusest juhiti läbi O_2/O_3 segu. Reaktsioon viidi läbi $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ juures, süsiniknanotorude pinnale moodustusid osoniidid. Osoniide erinevate reagentidega edasi töödeldes oli võimalik saada erinevaid funktsionaalrühmi. Vesinikperoksiid andis karboksüül- ja esterrühmasid, dimetüülsulfiid karbonüülrühmasid, naatriumborohüdriid hüdroksüülrühmasid. Lisaks on sellise menetlusega võimalik funktsionaliseerida paremini nanotorude külgmisi seini [7].

Samuti eksisteerivad fotokeemilised meetodid, mis võimaldavad pehmemat oksüdeerimist. Süsiniknanotorusid kiiritatakse UV-kiirgusega hapnikuatmosfääris, mille tulemusel tekivad süsiniknanotoru pinnale hapnikku sisaldavad funktsionaalrühmad (epoksü-, karboksüül-, hüdroksüül- ja esterrühmad) [8].

Nanotorudega võrreldes on kirjandust süsinikaerogeeli funktsionaliseerimise kohta leida vähe. Mõne näite saab siiski tuua [9]. Tselluloosatsetaadist valmistatud süsinikaerogeelpulbrit (osakese läbimõõt $5\text{--}40\text{ }\mu\text{m}$) oksüdeeriti H_2O_2 (5N) või HNO_3 (4N) vesilahuses toatemperatuuril segades 48 tundi. Aerogeel pesti veega kuni neutraalse pH-ni ning kuivatati $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ juures 12 tundi. Elementanalüüs näitas, et kui hapniku sisaldus töötlemata aerogeelis oli 5,1 massiprotsenti, siis oksüdeerimise tulemusel lisandus veel u 5 massiprotsenti, kusjuures lämmastikhape toimis natuke tugevama oksüdeerijana. FTIR analüüs näitas karboksüülrühmade teket (mõõduka suurusega piigid 1720 ja 1170 cm^{-1} juures). Lisaks esinesid piigid $1530\text{--}1570\text{ cm}^{-1}$ juures, mis viitab kinoonrühmade tekkele. Aerogeeli töödeldi veel erinevates kombinatsioonides melamiini ja gaasilise ammoniaagiga, mille juures peatuks küll veel ainult ühel huvipakkuval infokillul. Kui eelnevalt lämmastikhappega töödeldud süsinikaerogeeli töödeldi ammoniaagiga, siis tekkisid võrdlusspektris negatiivsed piigid 1520 ja 1315 cm^{-1} kohale – mis viitab sellele, et ammoniaak redutseeris lämmastikhappe toimele lisandunud NO_2 -rühmad [9].

2.3. Ioonvedelikud, ioonvedelikest sünteesitavad polümeerid

Ioonvedelikud on soolad, mille sulamistemperatuur jääb alla toatemperatuuri või pole sellest väga palju kõrgem. Neil on rida kasulikke omadusi: väga madal aururõhk, terminine stabiilsus, lai temperatuurivahemik, kus nad on vedelikud, elektrijuhtivus, mitmekülgsed solvateerivad omadused. Väga levinud on näiteks imidasooliumipõhised ioonvedelikud, kus katiooniks on imidasooliumtuum ja kvaternaarse N-3 aatomi küljes on kõrvalahel. Siinkohal võin näiteks tuua käesoleva töö raames sünteesitud ioonvedelikud:



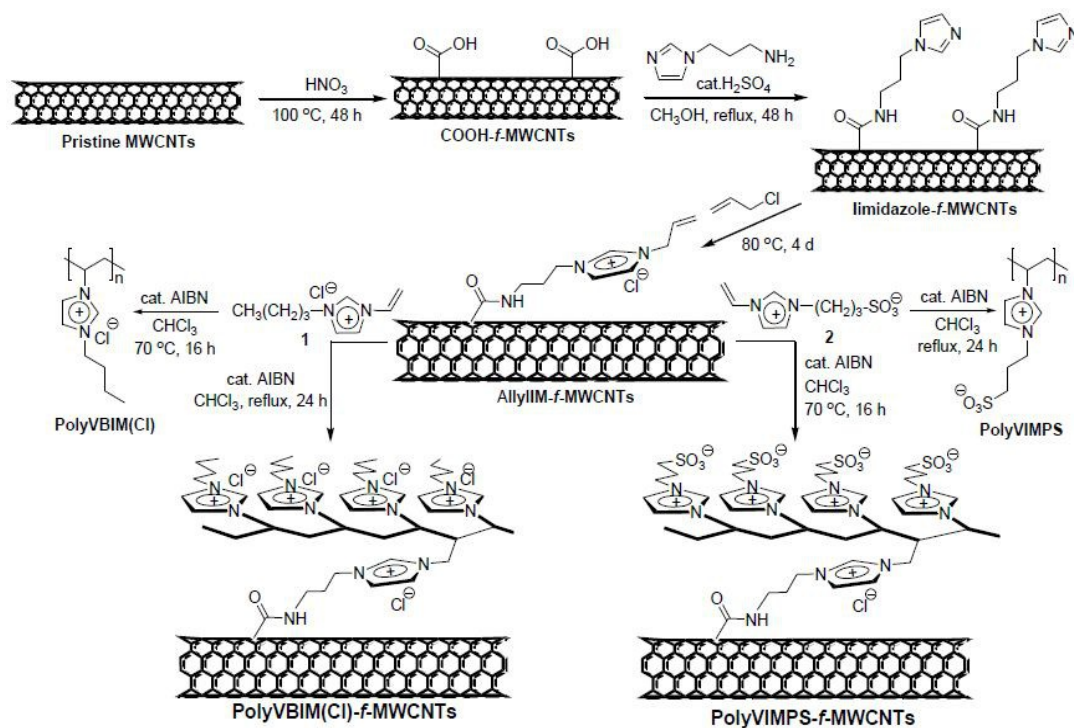
Joonis 2. Artiklis [3] ja ka käesoleva töö raames sünteesitud ioonvedelikud.

Ka ioonvedelikest sünteesitud polümeerid on ioonjuhtivad ning neid on võimalik kasutada polümeersete elektrolüütidenä elektrokeemilistes seadmetes, kuigi nende elektrijuhtivus on madalam. Tartu Ülikoolis on näiteks Kaija Põhako-Esko tegelenud selliste ionogeelide sünteesiga, kus geeli maatriksiks on ioonvedelikust sünteesitud polümeer ning, mis võib sisaldada veel ka vaba ioonvedelikku [10]. Taolise materjali elektrijuhtivus on lähedane ioonvedeliku omale (sõltub otseselt ioonvedeliku sisaldusest geelis), kuid samas on materjal ise tahke või geeljas.

Fukushima jt on demonstreerinud, et üheseinaliste süsiniknanotorude polümeriseeritavate ioonvedelikega polümeriseerimise tulemusena saadi hübriidmaterjal, milles süsiniknanotorude elektronjuhtivus ja ioonvedelikust sünteesitud polümeeri ioonjuhtivus kombineerusid [11]. Analoo gse hübriidmaterjali sünteesi skeem on esitatud ka artiklis [3].

2.4. Ülevaade prototüübiks võetud sünteesiskeemist

Kui süsiniknanotorude ja ioonvedelike füüsikalisi nn geelkombinatsioone (*bucky gel*) on päris palju uuritud, siis nende ainete kovalentselt seotud produktide ja nende saamise kohta väga palju materjali ei ole. Selle tõttu valiti käeoleva töö prototüübiks 2012. aastal ilmunud Youn Soo Kimi jt hästi tsiteeritud töö [3], mille sisu on järgnevalt refereeritud. Artiklis teostatud sünteesi üldskeem on toodud joonisel 3.



Joonis 3. Artiklis [3] teostatud sünteesi skeem.

Mitmeseinaliste süsiniknanotorude funktsionaliseerimiseks viidi oksüdeerimine läbi kahes etapis. Kõigepealt sonikeeriti neid 6 h kontsentreeritud HNO_3 -s ja kuumutati segades 48 h $100\text{ }^\circ\text{C}$ juures, misjärel segu lahjendati destilleeritud veega ja filtriti (filtri poori diameeter $0,2\text{ }\mu\text{m}$) ning kuivatati vaakumi all. Järgmiseks oksüdatsioonietapiks oli sonikeerimine nn „piraja-segus” ($\text{H}_2\text{SO}_4(98\%)/\text{H}_2\text{O}_2(30\%)=7/3$) viis tundi. Teiseks sammuks oli tekkinud karboksüülrühmade esterdamine. Selleks segati ja keedeti oksüdeeritud nanotorusid metanoolis püstjahuti all 48 h katalüütilise koguse H_2SO_4 juuresolekul inertsas atmosfääris. Kolmandaks, esterdatud nanotorusid segati ja kuumutati neli päeva $120\text{ }^\circ\text{C}$ juures 1-(3-aminopropüül)imidasoolis. Järgnevalt kuumutati saadud imidasoolfunktsionaliseeritud nanotorusid $80\text{ }^\circ\text{C}$ juures koos allüülkloriidiga atsetonitriilis neli päeva. Viimaseks sammuks oli polümeriseerimisreaktsioon: a) varem valmis sünteesitud 1-butüül-vinüülimidasooliumkloriidi ja funktsionaliseeritud nanotorusid segati kloroformis $70\text{ }^\circ\text{C}$ juures 16 h katalüütilise koguse asobisisobutüronitriili (radikaalide initsiaator) juuresolekul; b) varem valmis sünteesitud 3-(1-vinüülimidasoolium-1-üül)propan-1-sulfonaati ja funktsionaliseeritud nanotorusid segati kloroformis $70\text{ }^\circ\text{C}$ juures 16 h katalüütilise koguse asobisisobutüronitriil juuresolekul. Sünteesi tulemusena saadud materjali omadusi tõestati elektrokeemiliste mõõtmistega (voltammeetria).

3. Eksperimentaalne osa

3.1 Kasutatud materjalid, kemikaalid ja aparatuur

Kasutatud kemikaalid on esitatud koos füüsikaliste konstantidega järgnevas tabelis. Kõik füüsikalised konstandid, kui ei ole märgitud teisiti, pärinevad allikast: *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 89th Edition (Internet Version 2009)*, David R. Lide, ed., CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton, FL.

Aine	Molekul- valem	CAS number	Molekulmass (g/mol)	Tihedus (g/cm ³)	St (°C)	Kt (°C)	Tootja	Puhtus (%)
1-(3-aminopropüül)imidasool ¹	C ₆ H ₁₁ N ₃	5036-48-6	125,17	1,049	-68	296 °C	Sigma Aldrich	≥97%
1,3-propaansulfoon ²	C ₃ H ₆ O ₃ S	1120-71-4	122,14	1,392	31-33	-	Sigma Aldrich	98%
1-klorobutaan	C ₄ H ₉ Cl	109-69-3	92,567	0,8857	-123,1	78,4	teadmata	dest 11.05.0 7
1-vinüülimidasool ³	C ₅ H ₆ N ₂	1072-63-5	94,11	1,039	-	192-194 °C	Sigma Aldrich	≥99%
Deutereeritud DMSO-d ₆ ⁴	C ₂ D ₆ OS	2206-27-1	84,17	1,190	20,2	-	Deutero GmbH	99,5%
N,N-dimetüülformamiid	C ₃ H ₇ NO	68-12-2	73,094	0,9445	-60,48	153	Lach-Ner	purum
Etüülatsetaat	C ₄ H ₈ O ₂	141-78-6	88,106	0,9003	-83,8	77,11	Lach-Ner	>99,7%
Lämmastikhape ⁵	HNO ₃	7697-37-2	63,01	1,37- 1,41	-	120,5	Lach-Ner	65%
Metanool	CH ₃ OH	67-56-1	32,042	0,7914	-97,53	64,6	Sigma Aldrich	puriss
Para-tolueensulfoonhape, monohüdraat	C ₇ H ₁₀ O ₄ S	6192-52-5	190,2127	-	105,3	-	Sigma Aldrich	98%
Tolueen	C ₇ H ₈	108-88-3	92,139	0,8623	-94,95	110,63	Lach-Ner	purum
Väävelhape	H ₂ SO ₄	7664-93-9	98,079	10,31	337	1,8302	AS Ingle	96%

Tabel 1. Kasutatud kemikaalid ja nende füüsikalised konstandid.

Süsinikaerogeel (pürolüüsitelemperatuur 750 °C ja 900 °C) pärines Mihkel Koeli töörühmast Tallinna Tehnikaülikoolist. Mitmeseinaliste süsiniknanotorude parameetrid olid: 20-40 nm diameeter, pikkus 10-38 µm, puhtus 95%. Filtrimiseks kasutasin tundmatu poorisuurusega klaasfiltrit ning teflon- ja nailonfiltreid poorisuurusega 0,2 mikromeetrit. Inertse atmosfäärina kasutasin argooni (õhupalliga). Kuivatamisel vaakumiga jäi vaakummeetri näit vahemikku 1-3 torri.

IR spektrid mõõtsin kasutades teemantkristalliga ATR-mikroanalüsaatorit (*Smart Orbit*), mis on paigaldatud Thermo Scientific Nicolet 6700 FTIR spektromeetrile. Töödeldud süsiniknanotorude

1 www.chemicalbook.com viimati alla laetud 1. juuni 2014

2 www.sigma-aldrich.com viimati alla laetud 1. juuni 2014

3 www.sigma-aldrich.com viimati alla laetud 1. juuni 2014

4 www.chemicalbook.com viimati alla laetud 1. juuni 2014

5 www.sigma-aldrich.com viimati alla laetud 1. juuni 2014

spektri mõõtsin nanotehnoloogia arenduskeskuse MCT detektoriga varustatud Bruker FTIR spektrofotomeetriga. TMR spektrid on mõõdetud Bruker Avance II 200 spektromeetril. ^1H spektrid mõõdeti sagedusel 200 MHz ning ^{13}C spektrid sagedusel 50 MHz. Lahustina kasutati DMSO- d_6 . Andmed spektritelt on esitatud ppm skaalas.

Planaarkromatograafia teostas in Machery-Nagel silikageelplaatidel Alugram SIL G/UV 254. Visualiseerimiseks kasutasin UV-kiirgust ($\lambda=254\text{ nm}$), fosfomolübdeenhappe 1% lahust etanoolis ja joodiaure.

3.2. Imidasooliumsoolade sünteesid

3.2.1. 3-(1-vinüülimidasoolium-1-üül)propaan-1-sulfonaadi süntees

Mõlemad imidasooliumsoolad sünteesisin vastavalt artiklis [3] esitatud sünteesieeskirjale. Lahustasin 2,018 g 1-vinüülimidasooli (0,021 mol) 20 ml tolueenis, jahutasin lahust jäävannis ja lisasin 2,027g 1,3-propaansultooni (0,016 mol). Reaktsioonisegu segasin toatemperatuuril 5 päeva, tekkinud valge sademe filtrisin klaasfiltril, pesin tolueeni ja atsetooniga ning kuivatasin öö läbi vaakumi all. Kuivatatud produkti (kerge valge pulber) sain 2,9 grammi, saagis 84%. Saadud produkti ^1H TMR ja ^{13}C TMR spektrid olid artiklis [3] toodud spektritega kokkulangevad ning on esitatud lisas (vt Lisa 2).

3.2.2. 1-butüül-3-vinüülimidasooliumkloriidi süntees

Segasin 3,57 g 1-vinüülimidasooli (0,038 mol) ja 13,03 g 1-klorobutaani (0,141 mol), keetsin püstjahuti all inertses atmosfääris (Ar) 2 päeva. Filtrimisel saadud pruunikat õlijat sadet pesin etüülatsetaadiga ja kuivatasin öö läbi vaakumi all. Kuna TLC näitas, et produkt sisaldas endiselt lähteainet 1-vinüülimidasooli, siis kordasin protseduuri teist korda – keetsin produkti püstjahuti all inertses atmosfääris veel 2 päeva 1-klorobutaanis. Produkti kuivatasin öö läbi vaakumi all, uhmerdasin ja homogeniseerisin ja hoidsin veel ühe öö vaakumi all. Produkti (kleepuv pruun tahke puru) sain 4,52 grammi, saagis 64%. ^1H TMR ja ^{13}C TMR spektrid olid artiklis [3] toodud spektritega kokkulangevad ning on esitatud lisas (vt Lisa 2).

3.3. Süsinikaerogeeli töötlemine

Siinkohal kirjeldan oma viimast süsinikaerogeeli töötlemise seeriat, mis on ka dokumenteeritud töö lisas esitatud IR spektritega (vt Lisa 1).

Uhmerdasin portselankausis 150 mg aerogeeli (pürolüüsitemperatuur 750 °C) ja kandsin selle üle 100 ml ümarkolbi. Valmistasin jäävannil 3:1 H_2SO_4 (96%) ja HNO_3 (65%) segu (vastavalt 30 ml ja 10 ml) ning valasin selle peenestatud aerogeeli peale. Sonikeerisin segu 5 tundi, vee temperatuur tõusis ultrahelivannis kuni 60 °C-ni. Filtrisin reaktsioonisegu otse jämedama pooriga

klaasfiltril, pesin destilleeritud veega, kuni saavutasin neutraalse pH ning jätsin õhu kätte kuivama. Filtraadi, mis sisaldas peenemaid aerogeeli osakesi, lahjendasin destilleeritud veega poole liitrini ning jätsin ööseks seisma. Järgmisel päeval dekanteerisin peenema aerogeeli pealt vedeliku, lisasin veel u 100 ml destilleeritud vett ning filtrisin teflonfiltril (poori läbimõõt 0,2 µm). Pesin neutraalse pH-ni. Kandsin nii jämedama kui ka peenema aerogeeli fraktsiooni 25 ml ümarkolbi ning kuivatasin vaakumi all kaks tundi. Kaalusin, järgi oli jäänud 93 mg oksüdeeritud aerogeeli.

Esterdamisreaktsiooni läbiviimiseks keetsin oksüdeeritud aerogeeli segades u 14 ml-s metanoolis paari tilga H_2SO_4 juuresolekul püstjahuti all inertses atmosfääris kaks päeva. Filtrisin produkti nailonfiltril (poori läbimõõt 0,2 µm), pesin puhta metanooli ja destilleeritud veega ning jätsin ööseks vaakumi alla kuivama. Kaaludes oli järgi jäänud 55 mg ainet.

Järgnevalt kandsin derivatiseeritud aerogeeli 10 ml ümarkolbi, lisasin 4 ml 1-(3-aminopropüül)imidasooli ning 117 mg *para*-tolueensulfoonhapet. Kuumutasin segu segades u 100 °C juures neli päeva inertses atmosfääris. Lahustasin segu (1-(3-aminopropüül)imidasool oli kuumutamise käigus tumenenud täiesti mustaks ja muutunud viskoosseks) u 100 ml metanoolis ning filtrisin teflonfiltril. Pesin aerogeeli, mida oli filtrile alles jäänud mõned milligrammid, puhta metanooliga.

3.4. Tulemuste arutelu

Alapeatükis 3.3 kirjeldatud süsinikaerogeeli keemilise töötlemise seeriale (mis oli viimasena teistest läbimõeldum) eelnes rida varasemaid rohkem või vähem õnnestunud katseid. Neid üksikasjalikult siin kirjeldada ei pea ma oluliseks, kuid järgnevalt tooksin esile mõningaid olulisemaid töö käigus esile kerkinud probleeme.

3.4.1. Imidasooliumsoolade süntees

3-(1-vinüülimidasoolium-1-üül)propan-1-sulfonaadi süntees kulges igasuguste probleemideta, saagisega (84%) võib rahule jääda, samuti olid võetud NMR spektrid puhtad ja langesid kokku artiklis [3] tooduga. 1-butüül-3-vinüülimidasooliumkloriidi sünteesi puhul pidin sünteesiprotseduuri kordama. Kuna TLC näitas, et produkt sisaldas endiselt lähteainet 1-vinüülimidasooli, siis keetsin produkti püstjahuti all inertses atmosfääris veel 2 päeva 1-klorobutaanis. Saadud produkt oli ebaühtlaselt pruunikas tahke õlijas puru. Kuigi pärast protseduuri kordamist TLC enam produktis lähteaine sisaldust ei näidanud, tekitas produkti ebaühtlane värvust ikkagi kahtlusi selle puhtuse osas. Tõepoolest, 1H TMR spektris on näha pisikesi võõraid „muhke”, mis ei kuulu produktile, kuigi praktilises plaanis võib aine puhtaks lugeda. Kirjanduses soovitatakse taoliselt sünteesitud haliidsoolasid mitte üle 80 °C kuumutada, kuna selle tulemuse võivad tekkida värvilised kõrvalproduktid [12]. Kuna 1-klorobotaani keemistemperatuur 78,4 °C on sellele piirile

üsna lähedal, ei saa välistada, et midagi taolist võis juhtuda.

3.4.2. IR spektrid

Oksüdeeritud süsinikaerogeelile mõõdetud FTIR spekter analüüs näitas C=O sidemele vastava piigi olemasolu 1704 cm^{-1} juures. Kuna tegu oli nitreeriva seguga, siis võib oletada, et pisem maksimum 1346 cm^{-1} juures võib viidata NO_2 -rühma olemasolule. Järgnevalt, metüülestri tekkimisel peavad IR spektrisse lisanduma C-H sidemetele vastavad piigid, mida varem polnud. Võrreldes oksüdeeritud aerogeeli spektriga, lisandusid piigid 2920 , 2929 ning 2848 cm^{-1} ja 1436 cm^{-1} juures, mis näitavad metüülrühma lisandumist. Pärast amideerimisreaktsiooni aga FTIR analüüs aga paraku head tulemust ei andnud. Amiidsidemes leiduvale C=O rühmale vastav piik peab olema tavaliselt vahemikus $1680\text{--}1630\text{ cm}^{-1}$. Saadud produkti spektris võib seal tuvastada nõrka signaali. Tugeva resonantsefekti korral võib see asuda ka veel madalamate lainearvude juures. Viimane derivatiseerimisprotsess ja selles saadud produkt vajavad veel täiendavat uurimist.

3.4.3. Filtrimine

Kuna töö alguses puudus mul sobiv filter nanosuurusel osakeste filtrimiseks, said esimesed katsed ja filtrimised tehtud jämedapoorilisema (täpne poori suurus teadmata) klaasfiltriga. Nagu hiljem selgus, oli see tegelikult mõneti mõistlik mõte. Alles jäi jämedam, aga kasutuskõlblikum aerogeel. Samas, aerogeeli kogus vähenes pärast iga etappi märgatavalt. Näiteks kõige esimeses seerias oli mul alguses 346 mg aerogeeli, pärast oksüdeerimist jäi 220 mg ning pärast esterdamist 130 mg . Uhmerdamise käigus tekkinud osakesed ei ole kõik võrdse suurusega ning peenem tolmu kipub filtrit väga kergesti ummistama. Lisaks, nagu mõistsin, on mõttekas ka vältida aerogeeli liiga peeneks uhmerdamist, sest lisaks filtri ummistamisele lahustub lõpuks selline süsi pärast paari töötlemisetappi pea täielikult. Heaks nipiks on ka tegelikult dekanteerimine – 50 ml happelist reaktsioonisegu on võimalik lahjendada destilleeritud veega mitme liitrini, jätta ööseks seisma ja hommikul pealt ära valada. Niiviisi on võimalik vabaneda suuremast osast happiest ja edasine filtrimine võib piirduda väiksemate kogustega. Töö käigus kujunes paraku dilemma: kui oksüdeerida suuremaid koguseid, siis ummistavad need filtri, aga väiksemad kogused „kaovad“ etappide edenedes lihtsalt käest ära. Kirjanduses on andmeid [5], et tugeva oksüdeerija pikaajalisel toimel toimub süsiniknanotorude lühenemine. Seega on põhjust arvata, et ka süsinikaerogeeli korral toimub süsinikskeleti degradatsioon, mille tulemusena võivad tekkinud funktsionaliseeritud fragmendid ka lahustuda.

3.4.4. Oksüdatsioonimeetodi valik

Valitud oksüdeerimismeetod – sonikeerimine $3:1\text{ H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ segus 5 tundi – sai valitud sel lihtsal põhjusel, et sellisel meetodil on Tartu nanotehnoloogiarenduskeskuses

süsiniknanotorusid oksüdeeritud, lisaks on doktorant Triinu Taaber seda meetodit kasutades ka varem õnnestunult süsinikaerogeeli oksüdeerinud [13]. Kontsentreeritud hapetes oksüdeerimine on lihtne ja odav, eriaparatuuri mittenõudev. Artiklis [3] kirjeldatud kahest etapist koosnev oksüdeerimine (kuumutamine 48 h lämmastikhappes ja sonikeerimine 7:3 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ segus) on ilmselt süsinikaerogeeli jaoks liiga agressiivne – seda sai ka proovitud, esimese etapi pidas aerogeel vastu, aga nn „piraaja-segu” lahustas söe kiiresti ja filtrile ei jäänud enam midagi. Lisaks sai proovitud oksüdeerimist 3:1 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ segus kauem kui viis tundi – ehk seitse tundi – mis oli samuti liiast, filtrile küll jäi aerogeeli, aga tunduvalt vähem kui pool algsest kogusest. Seega, kuna happega oksüdeerumine degradeerib aerogeeli päris korralikult, võiks kaaluda tulevikus ka teisi, vähemagressiivseid meetodeid.

3.4.5. 1-(3-aminopropüül)imidasooli polümeriseerumine. Pimekatsed

Kui oksüdeerimist ja esterdamist saab lugeda FTIR analüüsi alusel kordaläinuks, siis komistuskuskiviks osutus amideerimine. Artikli [3] sünteesieeskiri nägi ette ester-funktsionaliseeritud aerogeeli (artiklis siis vastaval nanotorude) segades kuumutamise 1-(3-aminopropüül)imidasoolis temperatuuril 120 °C mõne tilga H_2SO_4 juuresolekul. Vastavalt artiklile pesti filtritud produkti järjeklikku veevaba tetrahüdrofuraani, 1 N HCl lahuse, küllastunud NaHCO_3 lahuse ja destilleeritud veega, kuni pH oli neutraalne. Tegelikuses, kui segu kuumutusplaadilt nelja päeva pärast maha võtsin, oli 1-(3-aminopropüül)imidasool omandanud musta värvuse (mida vahepeal ei osanud tähele panna, sest aerogeel on samuti must) ning muutunud niivõrd viskoosseks, et kolbi ümber keerates sealt enam ei tulnud, ning kindlasti ei lahustunud tetrahüdrofuraanis. Tekib küsimus, mida olid artikli autorid ütlema jätnud või mida (meelega?) valesti öelnud. Neile saadetud kirjale nad paraku ei vastanud.

Oletades, et aerogeel peaks selle musta olluse sees siiski säilinud olema ja loodetavasti ka läbi teinud soovitud reaktsiooni, pidin leidma töötava lahusti. Esimeseks töötavaks lahustiks oli dimetüülformamiid, paraku, ei olnud see tagantjärele hinnates võib-olla kõige targem valik. On täheldatud, et nt funktsionaliseeritud süsiniknanotorude lahustuvus paraneb justnimelt dimetüülformamiidis märgatavalt [14]. 0,2 µm poorisuurusega teflonfilter lasi igal juhul kõik läbi, mis lahuses oli. Hiljem, eespool kirjeldatud viimast seeriat läbi viies, leidsin, et ka metanool lahustab nii 1-(3-aminopropüül)imidasooli kui ka selle polümerisatsiooni saadust ja on tunduvalt parem solvent (ei pea eraldi välja pesema ja on kergesti lenduv).

Tegelikult on imidasooli ja mõnede tema derivaatide polümerisatsiooni ka kirjeldatud [15]. Artiklis segati imidasooli, 1-metüülimidasooli, 2-metüülimidasooli, 4-metüülimidasooli ja bensimidasooli lahuses ammooniumpersulfaadiga. 1-metüülimidasooliga reaktsiooni ei toimunud, ülejäänute puhul toimus värvimuutus tundidega ning lahus muutus viskoosseks. Artiklis pakutud

polümeriseerumismehhanismi kohaselt eraldub elektron N-3 aatomi juurest, tekib radikaal, mis ühineb teiste molekulidega. Imidasooli tuumad on omavahel seotud N-N sidemega.

Seda, et polümeriseerumisproduktis on omavahel seotud tuumad, kinnitab ka sellest tehtud TMR spekter (vt Lisa 2). Võrreldes puhta aine spektriga, on lisandunud ^{13}C spektris kaks „võõrast“ pisemat piiki, mis asuvad tuumale kuuluvate signaalide piirkonnas. Piikide suuruse erinevuse järgi võib oletada, et sugugi mitte kogu aine pole polümeriseerunud, suurem osa puhtast ainest oli alles.

Viisin läbi rea pimekatseid. Kuumutasin segades 2-4 ml 1-(3-aminopropüül)imidasooli koos ühe tilga väävelhappega u 120 °C juures neli päeva argooni all ja ka õhu atmosfääris. Mõlemal juhul muutus läbipaistev vedelik lõpuks süsimustaks ja viskoosseks. Kolmanda katsena lisasin 2,6-di-*tert*-butüül-4-hüdroksütolueeni (BHT), mis võinuks radikaalide teket takistada, kuid see ei andnud samuti tulemust. Ainuke faktor, mis tundus mõjutavat seda protsessi, oli ikkagi temperatuur – kui jätsin temperatuuri 100 °C juurde, ei muutunud vedelik nii viskoosseks. Lõpuks, et välistada väävelhappe oksüdeerivat mõju, kasutasin viimases seerias (mida kirjeldasin alapeatükis 3.3) H^+ allikana *para*-tolueensulfoonhapet, kuid kokkuvõttes ei muutnud ka see midagi märgatavalt.

3.4.6. Mitmeseinaliste süsiniknanotorude töötlemine

Tekkis soov ka proovida, kas artiklis [3] toodud sünteesiskeem ka tegelikkuses töötab, kui seda sõna-sõnalt järgida. Sestap kaalusin 0,789 grammi mitmeseinalisi nanotorusid ja oksüdeerisin neid täpselt vastavalt alapeatükis esitatud eeskirjale. FTIR analüüs paraku reaktsiooni toimumist ei näidanud. Oletades, et antud juhul kasutatud DTGS detektoriga varustatud FTIR spektrofotomeeter ei pruugi olla piisavalt tundlik, jätkasin siiski töötlemist. Lõpetanud amideerimise, kasutasin tekkinud musta viskoosse segu lahustamiseks dimetüülformamiidi. Paraku lõhkus dimetüülformamiid ära teflonfiltri (ilmselt küll mitte tefloni, aga küllap sisaldas filter ka muud materjali peale tefloni) ning seetõttu segunes süsi imepisikeste teflonitükkidega (suuremad õnnestus eemaldada). Siiski sai selliselt töödeldud nanotorudest võetud IR spekter (leidub Lisas I) nanotehnoloogiate arenduskeskuse tundlikuma detektoriga (MCT vedela lämmastiku temperatuuril) varustatud FTIR spektrofotomeetriga, kuid amiidsideme $\text{C}=\text{O}$ rühmale vastavat piiki võib parimal juhul seal ainult aimata. (Piigid vahemikus $2500\text{--}1900\text{ cm}^{-1}$ on tingitud aparaadist endast.) Edasisest töötlemisest loobusin. Märgin veel, et süsiniknanotorusid $0,2\text{ }\mu\text{m}$ poorisuurusega teflonfiltril filtrides ei tekkinud mingeid võrreldavaid ummistusprobleeme, nagu aerogeeliga.

3.4.7. Arutelu

Peab tõdema, et praktilises plaanis oli tõsiseks probleemiks uhmerdatud ja töödeldud aerogeeli filtrimine, selle degradeerumine ja lahustumine erinevate tööstusetappide käigus. Nagu öeldud, kui oksüdeerida suuremaid koguseid, siis ummistab see filtri, aga väiksemad kogused

kaovad lihtsalt käest ära. Küsitava tulemuse andis ka amideerimisreaktsioon. Arvestades kõiki reaktsioone, mida aerogeeliga tuleks veel läbi viia, et jõuda soovitud tulemuseni, siis silmas pidades aerogeeli pidevat vähenemist pärast iga etappi, tekib küsimus, kas ja millise hinnaga taoline skeem praegusel kujul üldse teostatav on. Olgu veel märgitud, et doktorant Triinu Taaber oksüdeeris Mihkel Koeli töörühmas valmistatud süsinikaerogeeli (pürolüüsi temperatuur 900 °C) samamoodi, ning lisaks õnnestus tal esterdata otse söe külge ioonvedelik (1-(6-hüdroksüheksüül)-3-metüülimidasoolium bis(trifluorometüülsulfonüül)imiid) [13]. Seega, võiks kaaluda imidasooliumsoolade sidumist esterrühma kaudu ja vältida metüülestri ja amiidi sünteesi. Samuti võib amiidi valmistada ka otse karboksüülhappest oluliselt pehmemates tingimustes analoogselt peptiidsünteesi meetoditele. Kaaluda võib ka muidugi oksüdeerimist vähemagressiivsete võtetega (osonolüüs ja fotokeemilised meetodid) ja 1-(3-aminopropüül)imidasooli asendamist mõne muu „sillaga” polümeeri ja söe vahel.

4. Kokkuvõte

Käesoleva töö eesmärgiks oli funktsionaliseerida süsinikaerogeeli, mis on saadud pürolüüsi teel Mihkel Koeli töörühmas Eestis välja töötatud 5-metüülresortsinoolist valmistatud orgaanilisest aerogeelist. Täpsemalt oli plaanis rakendada ja kohandada aerogeeli jaoks varem kirjeldatud sünteesiskeemi, kus imidasoolil põhinevatest ioonvedelikest sünteesitud polümeer oli kovalentselt seotud mitmeseinaliste süsiniknanotorude külge. Teostatud eksperimentide ja saadud produktide analüüsi põhjal võib väita, et süsinikaerogeeli karboksüülimine ja saadud karboksüülrühma metüülimine kulges edukalt. Saadud estri amideerimise kohta 1-(3-aminopropüül)imidasooliga sellist seisukohta pole ja see protsess vajab täiendavat uurimist. Kuna praktikas pole süsinikaerogeeli funktsionaliseerimisega väga palju tegeletud, puudub ka varasem kogemus, ja sestap on kujunenud käesolevast tööst pigem katse kaardistada esile kerkinud probleeme. On tõsi, et süsinikaerogeel degradeerub kergemini kui süsiniknanotorud erinevate töötluetappide käigus, seega oli ülalkirjeldatud sünteesiskeemi kohandamine aerogeeli jaoks keerulisem ettevõtmine, kui esmapilgul tundus. Lisaks kerkis üles probleeme, mille lahenduse on eeskujuks võetud artikli autorid jätnud enda teada (täpsemalt 1-(3-aminopropüül)imidasooli polümeriseerumine ning eksitav lahustivalik). Võimalikuks ettepanekuks edasise töö osas on proovida mõnda vähem agressiivset oksüdeerimismeetodit (osonolüüs, fotokeemilised meetodid) ja kaaluda 1-(3-aminopropüül)imidasooli asemel mõne teise „silla” kasutamist ioonvedelikest sünteesitud polümeeri ja süsinikaerogeeli vahel.

5. Summary

The unique physical and chemical properties of such carbon materials as nanotubes, graphene, etc. have ensured their prominent position in current research and research applications. Their chemical modification (or functionalisation) permits the change of their properties as desired. Indeed, the functionalisation of carbon nanotubes is an area of intensive research where numerous articles and patents are published every year. Carbon aerogel is also a promising (and cheaper) carbon material, however, as to its functionalisation, not many articles have been published so far. The aim of the thesis at hand was to functionalise the carbon aerogel developed and prepared by the research team of Mihkel Koel [1, 2] at Tallinn University of Technology according to the synthesis route described in article [3] where a polymer synthesised from ionic liquids was covalently attached to the surface of multiwalled carbon nanotubes.

As confirmed by IR spectra, the oxidation and esterification of the surface of carbon aerogel were successful. However, the IR spectrum showing the product of the reaction with 1-(3-aminopropyl)imidazole remains inconclusive and this particular stage will require further analysis and study. Compared to nanotubes, carbon aerogel is more easily degradable by aggressive treatments, as demonstrated by the constantly decreasing amount of carbon aerogel after each successive synthesis stage. In fact, the number of stages in the synthesis route as it was initially envisioned may be prohibitively large for a successful functionalisation of the carbon aerogel. Instead of aggressive acid-based oxidation, more benign treatments involving ozonolysis and photochemical methods may be recommended for future research and, instead of 1-(3-aminopropyl)imidazole, different 'bridges' linking the polymer and the carbon aerogel may also be considered.

6. Kasutatud kirjandus

1. Pérez-Caballero, F.; Peikolainen, A.-L.; Koel, M. Preparation of Nanostructured Carbon Materials. *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences*, **2008**, *57*, *1*, 48–53;
2. Peikolainen, A.-L. *Organic Aerogels Based on 5-Methylresorcinol*; Tallinna Tehnikaülikool, Tallinn, 2011;
3. Kim, Y. S.; Shin, J. Y.; Jeon, H. J.; Cha, A.; Lee, C.; Lee, S. Insight into the Origin of the Positive Effects of Imidazolium Salt on Electrocatalytic Activity: Ionic Carbon Nanotubes as Metal-Free Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction, *Chemistry – An Asian Journal*, **2012**, *11*;
4. Kikas, J., Klaasid (loengukonspekt), Tartu Ülikool;
5. Loiseau, A.; Launois, P.; Petit, P.; Roche, S.; Salvétat, J.-P. (eds.) *Understanding Carbon Nanotubes: From Basics to Applications*, Springer Berlin, Heidelberg, New York, 2006, pp. 521–522;
6. Mawhinney, D. B.; Naumenko, V.; Kuznetsova, A.; Yates Jr., J. T. Infrared Spectral Evidence for the Etching of Carbon Nanotubes: Ozone Oxidation at 298 K. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, pp. 2383–2384;
7. Banerjee S.; Wong S. S. Rational Sidewall Functionalization and Purification of Single-Walled Carbon Nanotubes by Solution-Phase Ozonolysis. *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106* (47), pp. 12144–121;
8. Parekh, B.; Debies, T.; Evans, C.; Landi, B.; Rafaele, R.; Takacs, G. Photo-Oxidation of Single-Walled Carbon Nanotubes. *MRS Proceedings*, **2005**, 887;
9. Grzyb, B.; Hildenbrand, C.; Berthon-Fabry, S.; Bégin, D.; Job, N.; Rigacci, A.; Achard, P. Functionalisation and Chemical Characterisation of Cellulose-Derived Aerogel, *Carbon*, **2010**, *48*, pp. 2297–2307;
10. Põhako-Esko, K. *Novel Organic and Inorganic Ionogels: Preparation and Characterization*; Tartu Ülikool, Tartu, 2013;
11. Fukushima, T.; Kosaka, A.; Yamamoto, Y.; Aimiya, T.; Notazawa, S.; Takigawa, T.; Inabe, T.; Aida, T. Dramatic Effect of Dispersed Carbon Nanotubes on the Mechanical and Electroconductive Properties of Polymers Derived from Ionic Liquids. *Small*. **2006**, *2*, *4*, 554–560;
12. Wasserscheid, P.; Welton, T. *Ionic liquids in synthesis*. Wiley-VCH: Weinheim, Saksamaa, 2002, p. 364;
13. Taaber, T. Avaldamata andmed;

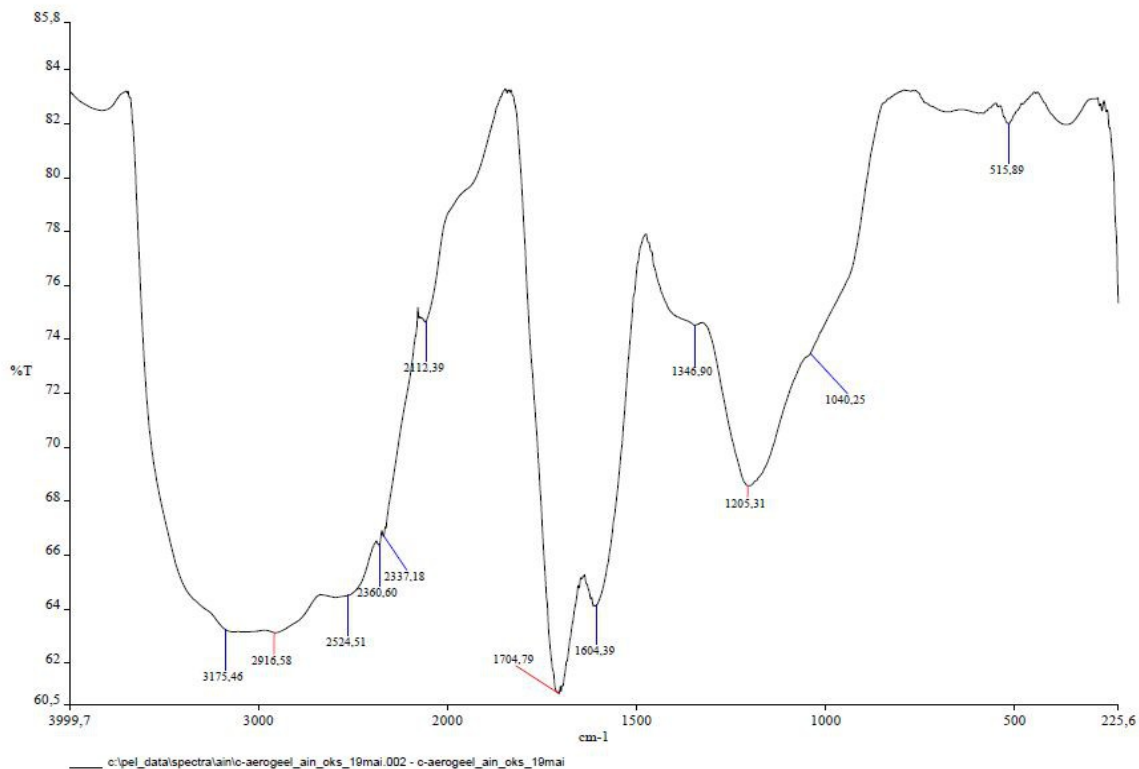
14. Rosca, I. D.; Barsan, M. M.; Butler, I. S.; Kozinski, J. A. Doubly functionalized multiwall carbon nanotubes with enhanced solubility. *Carbon*, **2009**; *47*(10), 2552-2555;
15. Wang, H.-L.; O'Malley, R.; Fernandez, J. E. Electrochemical and Chemical Polymerization of Imidazole and Some of Its Derivatives. *Macromolecules*, **1994**, *27*, pp. 893-901

Tänu sõnad

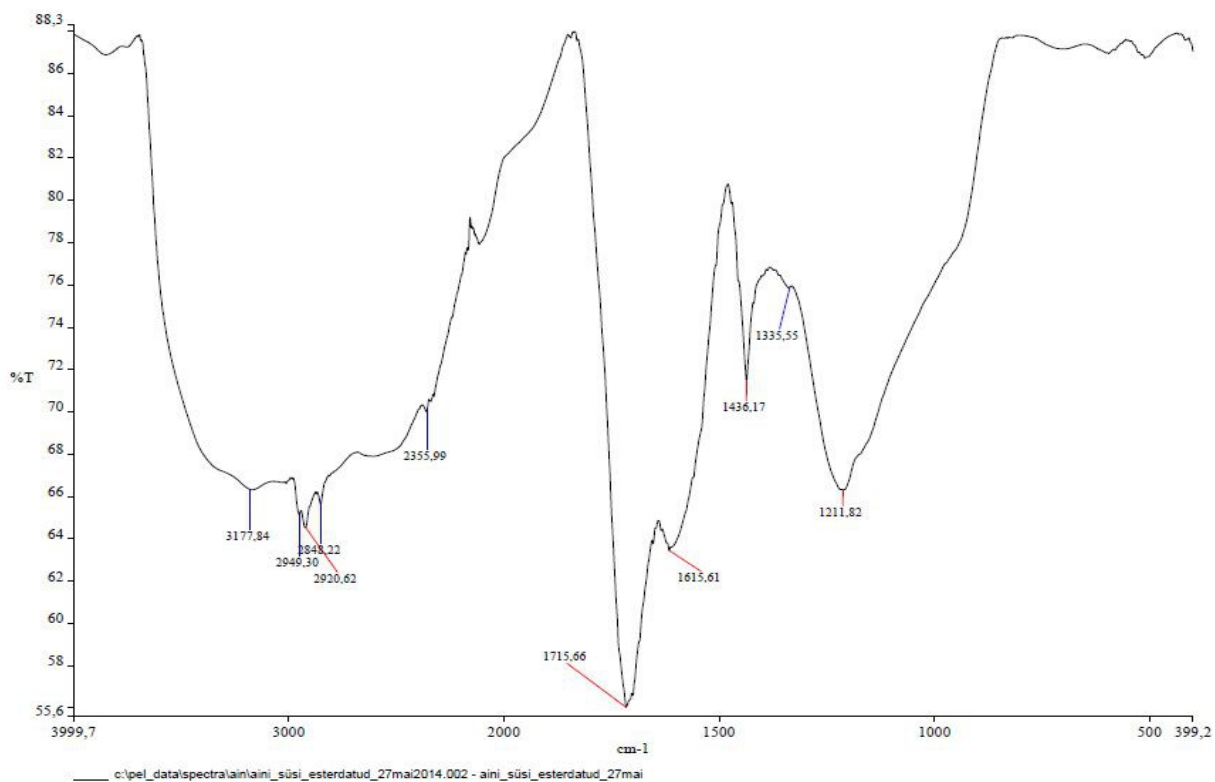
Soovin tänada oma juhendajat, Uno Mäeorgu, Mihkel Ilissoni, kes aitas TMR spektreid mõõta ning Triinu Taaberit ning Martin Järvekülge Eesti Nanotehnoloogiate Arenduskeskusest.

Lisa 1. IR spektrid

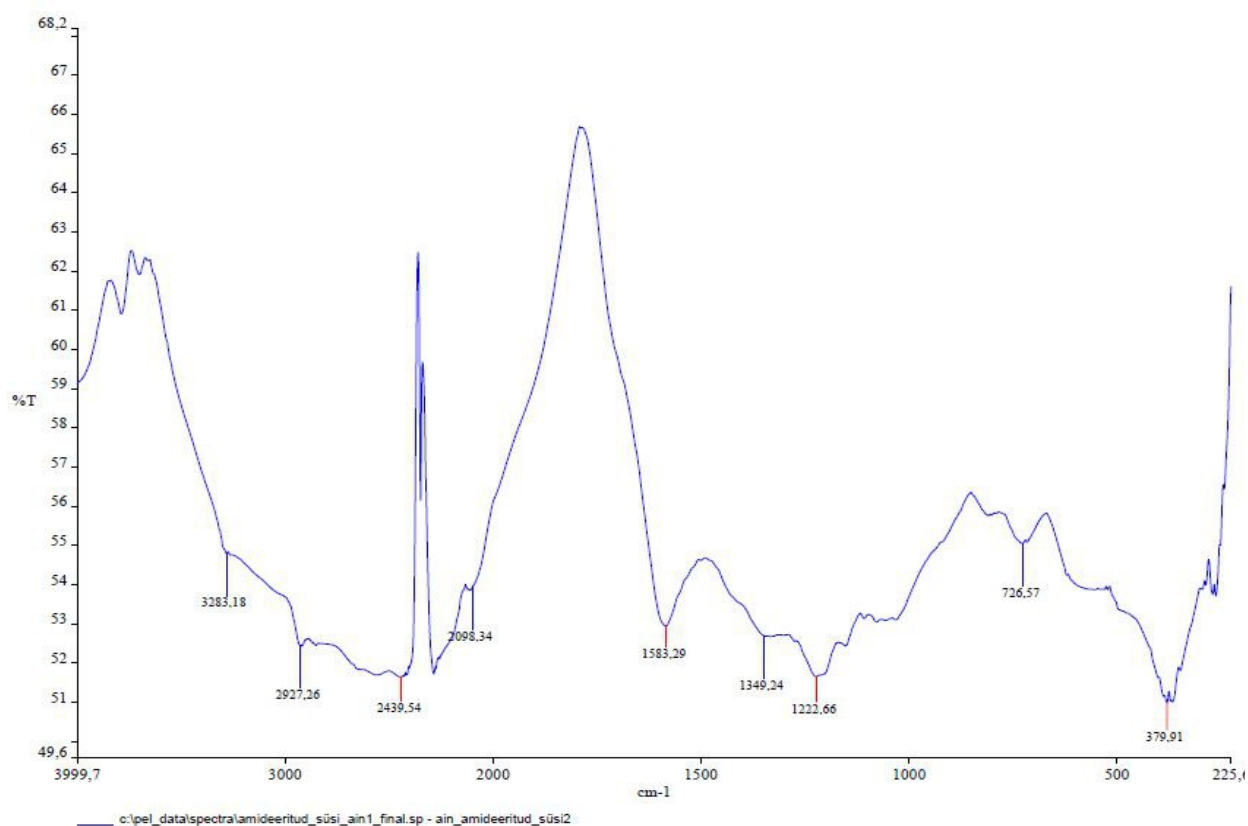
Oksüdeeritud süsinikaergeeli IR spekter



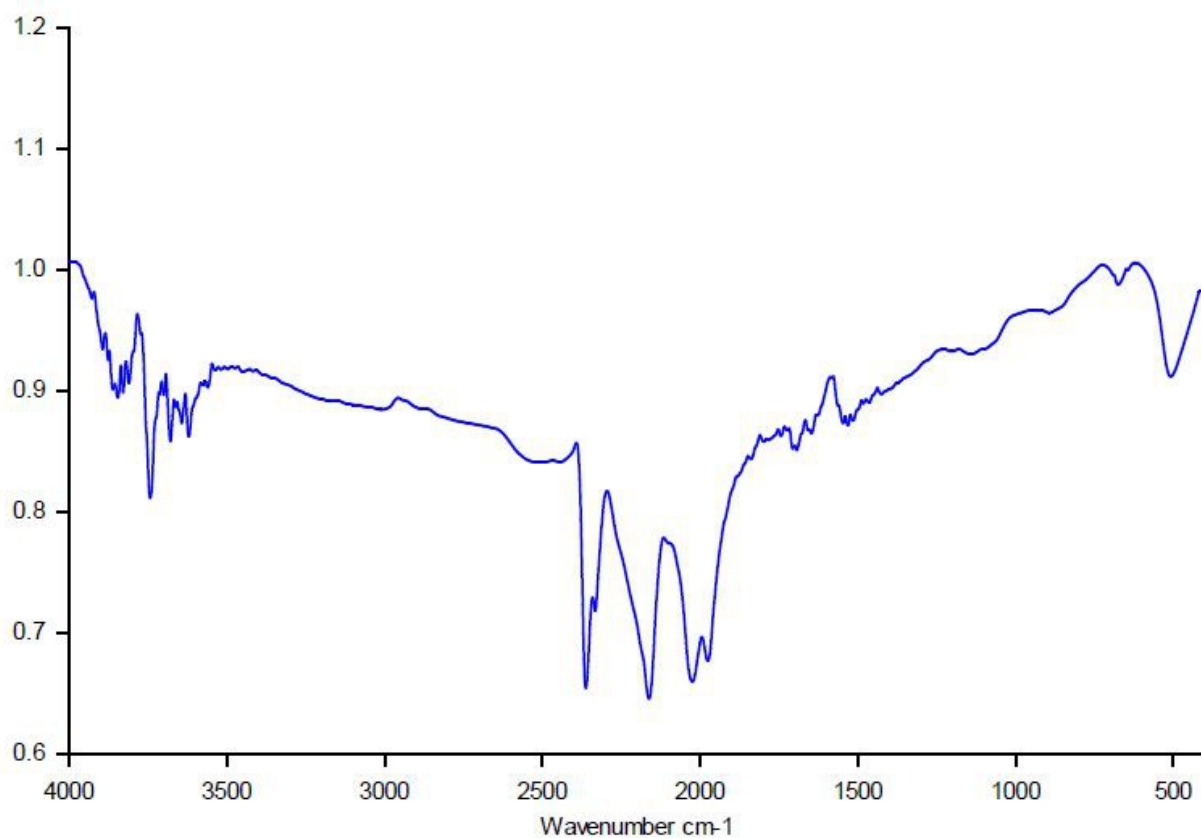
Esterdatud süsinikaergeeli spekter



Amideeritud süsinikaerogeeli spekter

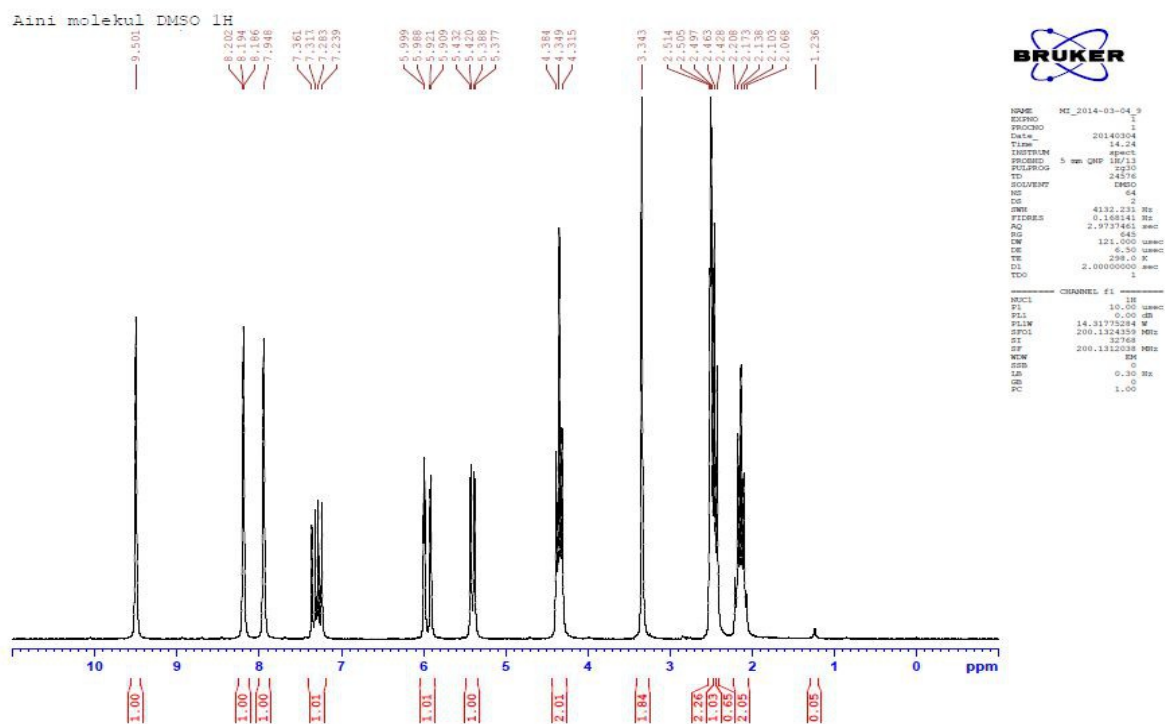


Amideeritud süsiniknanotorude spekter

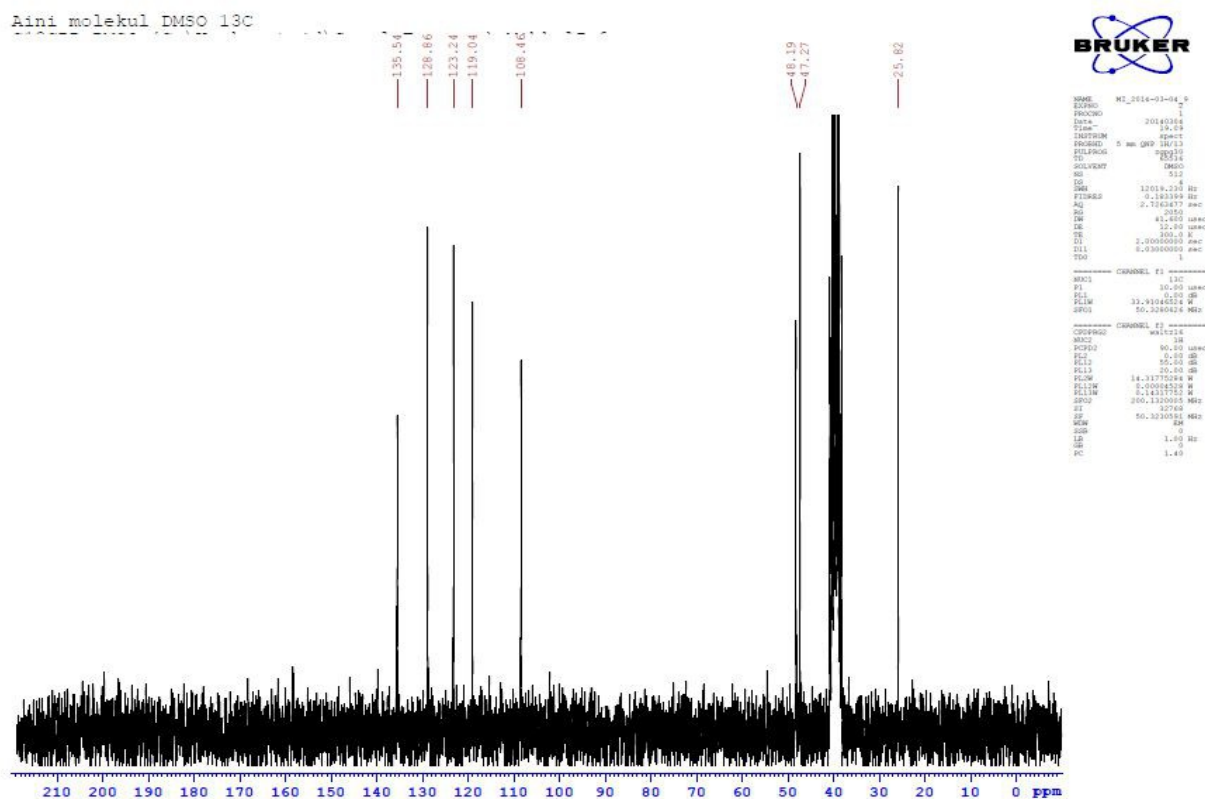


Lisa 2. TMR spektrid

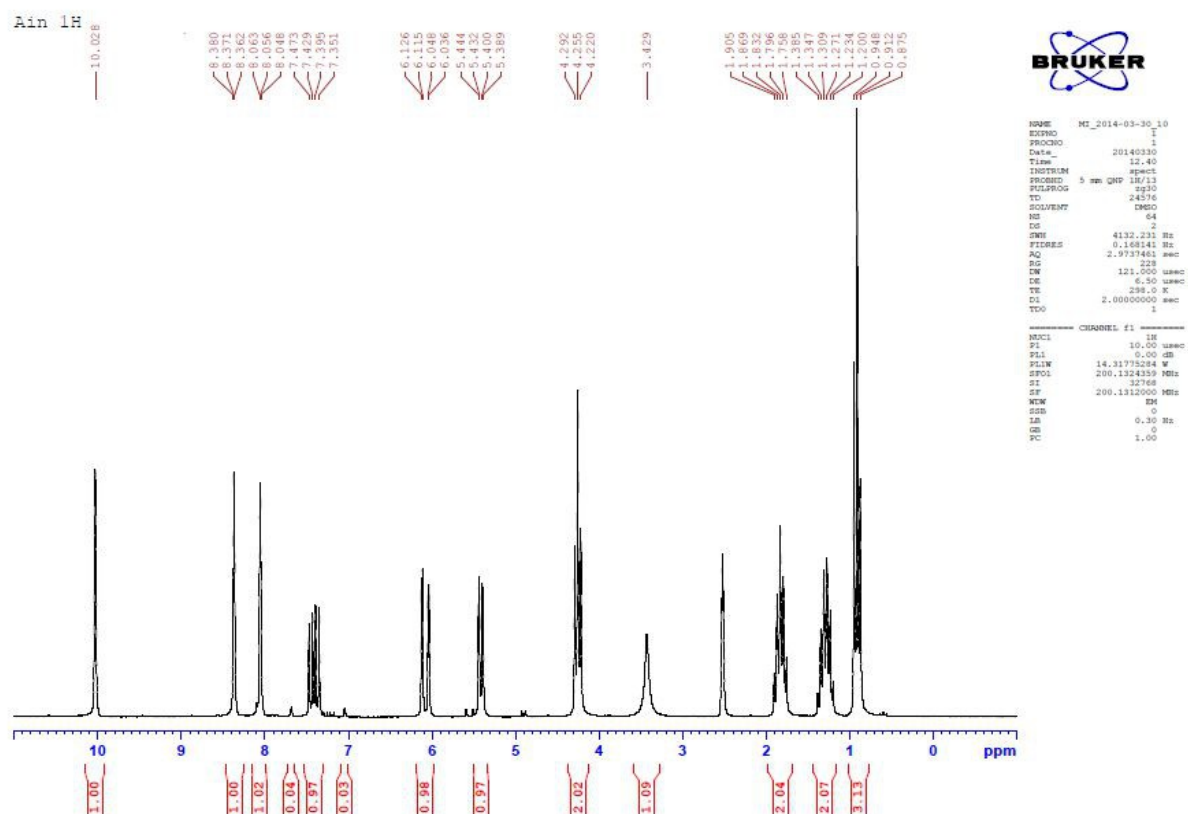
3-(1-vinüülimidasoolium-1-üül)propaan-1-sulfonaat (¹H TMR)



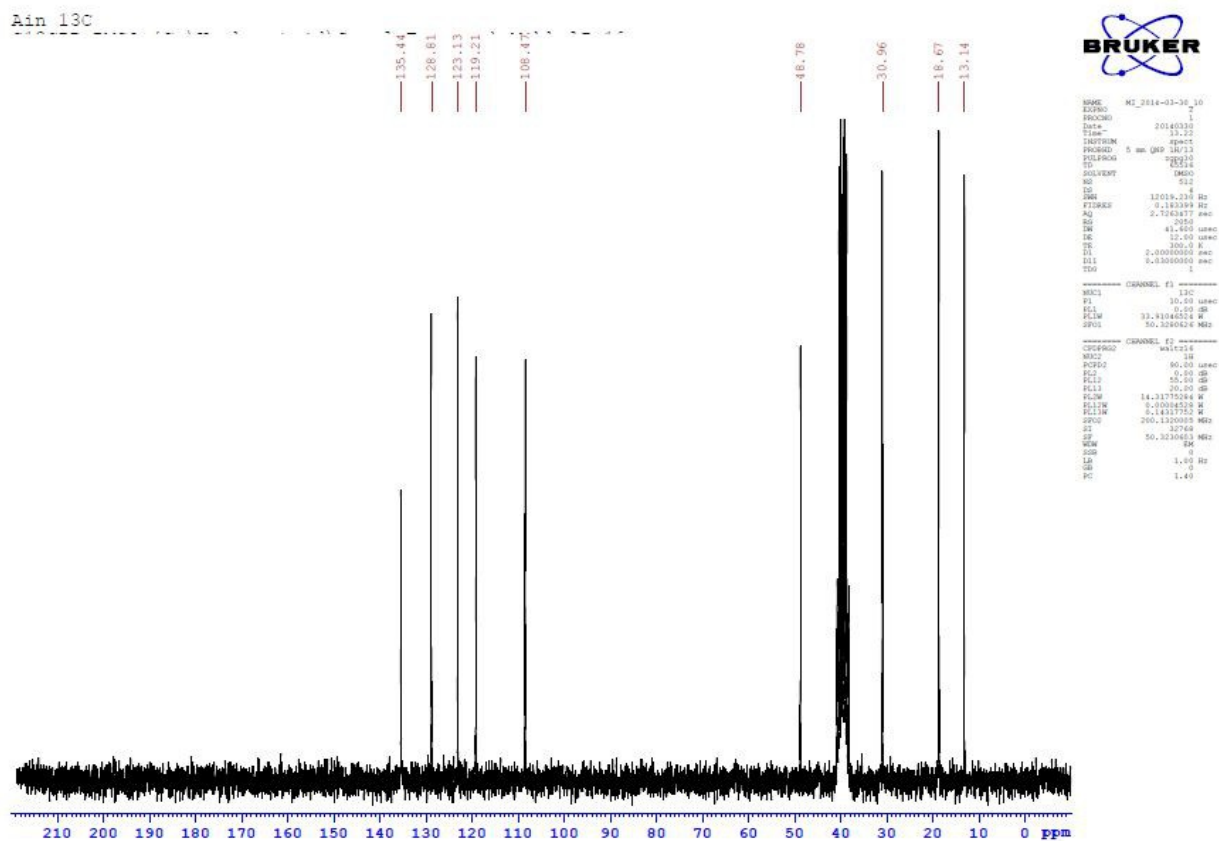
3-(1-vinüülimidasoolium-1-üül)propaan-1-sulfonaat (¹³C TMR)



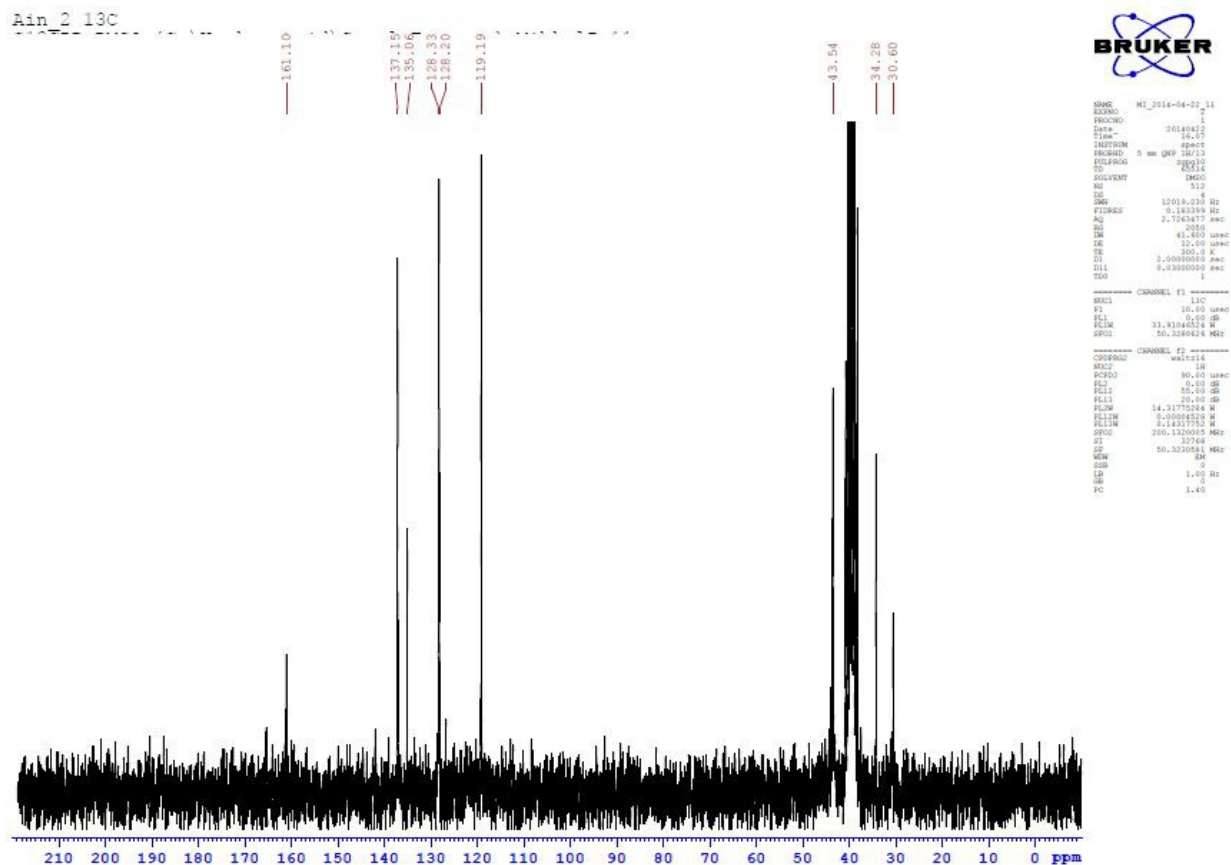
1-butüül-3-vinüülimidasooliumkloriid (¹H TMR)



1-butüül-3-vinüülimidasooliumkloriid (¹³C TMR)



1-(3-aminopropüül)imidasool koos polümerisatsiooni produktiga (^{13}C TMR)



1-(3-aminopropüül)imidasooli võrdlusspekter (^{13}C TMR)⁶

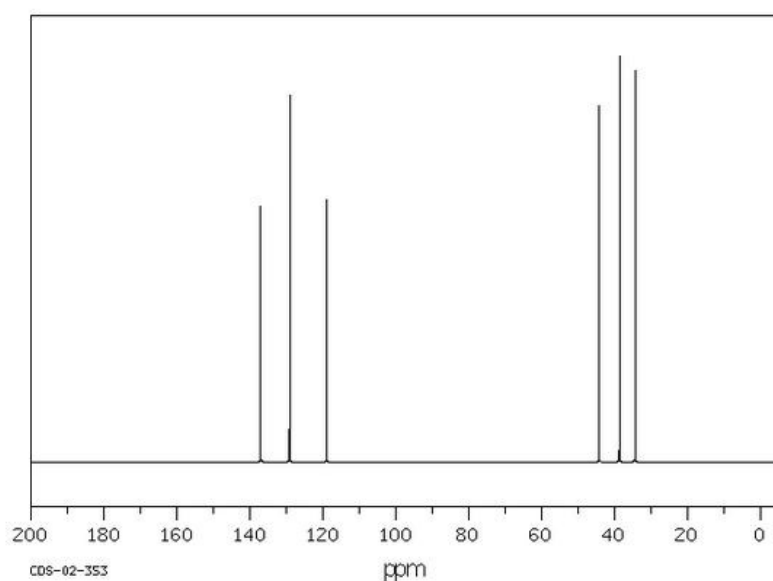
SDBS- ^{13}C NMR SDBS No. 11763CDS-02-353

$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_3$

3-(1-imidazolyl)propylamine

50.32 MHz

0.05 ml : 0.5 ml CDCl_3



6 <http://sdb.sdb.aist.go.jp> – viimati vaadatud 1. juuni 2014.

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Ain Rada (29.04.1979),

annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose

„Süsinikaerogeeli funktsionaliseerimine”,

mille juhendaja on Uno Mäeorg,

1.1. reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;

1.2. üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni

2. olen teadlik, et nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, **02.06.2014**